

日本国特許庁 PCT/JP03/15172
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

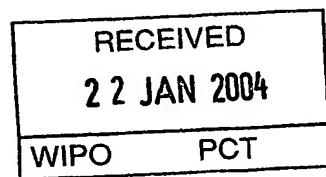
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 2月 6日

出願番号 Application Number: 特願 2003-030096

[ST. 10/C]: [JP 2003-030096]

出願人 Applicant(s): 三菱重工業株式会社

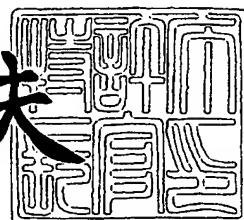


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 200300039
【提出日】 平成15年 2月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01B 31/02
【発明者】
【住所又は居所】 長崎市深堀町五丁目 717番1号 三菱重工業株式会社
長崎研究所内
【氏名】 瀬戸口 稔彦
【発明者】
【住所又は居所】 長崎市深堀町五丁目 717番1号 三菱重工業株式会社
長崎研究所内
【氏名】 藤岡 祐一
【発明者】
【住所又は居所】 神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1番1号 三菱重工業株式
会社 神戸造船所内
【氏名】 三木 晋
【特許出願人】
【識別番号】 000006208
【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100089118
【弁理士】
【氏名又は名称】 酒井 宏明
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 036711
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902892

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノファイバの製造方法及び製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 純密性微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させ、上記純密性微粒子及びカーボンナノファイバの成長した純密性微粒子を回収し、物理的手段により、カーボンナノファイバを純密性微粒子表面から分離し、カーボンナノファイバを回収することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項 2】 純密性微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させ、上記純密性微粒子及びカーボンナノファイバの成長した純密性微粒子を回収し、化学的手段により、カーボンナノファイバを純密性微粒子表面から分離し、カーボンナノファイバを回収することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、

上記カーボンナノファイバの成長反応を気流層反応法、固定層反応法、移動層反応法、流動層反応法のいずれか 1 つにより行うことを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項 4】 請求項 3 において、

上記カーボンナノファイバの成長反応が流動層反応法の場合、純密性微粒子を流動材とし、該純密性微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させ、上記カーボンナノファイバの成長と同時に純密性微粒子同士の衝突により、カーボンナノファイバを分離させ、カーボンナノファイバを回収することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項 5】 請求項 3 において、

上記カーボンナノファイバの成長反応が流動層反応法の場合、純密性微粒子を流動材とし、該純密性微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させる際に、穏やかな流動状態とともに、反応終了後に、純密性微粒子を激しく攪拌させ、上記純密性微粒子同士の衝突により、カーボンナノファイバを分離させ、カーボンナノファイバを回収することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 つにおいて、

上記緻密性微粒子が多孔性のない高強度微粒子であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項7】 請求項6において、

上記緻密性微粒子の空隙率が10%以下であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項8】 請求項6又は7において、

上記緻密性微粒子が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素のいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物、又は上記化合物のいずれか一種を主成分とすると共に該主成分が50重量%以上含むことを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか1つにおいて、

上記カーボンナノファイバを分離した緻密性微粒子を反応に再利用することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項10】 請求項1乃至9のいずれか1つにおいて、

上記緻密性微粒子に触媒成分が付着してなることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項11】 請求項10において、

上記触媒成分がNa, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt、又はLa, Ce, Pr等のランタノイド元素のうちの一種又は2種以上の組み合わせの金属、並びにそれらの酸化物、塩化物、又は硝酸塩であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項12】 請求項11において、

上記触媒にS成分を含有することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項13】 請求項10乃至12のいずれか1つにおいて、

上記触媒とは粒子の形状、大きさ、材質が異なるカーボンナノファイバ剥離用添加粒子を用い、カーボンナノファイバを分離することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項14】 請求項1乃至5のいずれか1つにおいて、
上記カーボンナノファイバの成長を複数に分割して行うことを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項15】 請求項1乃至5のいずれか1つにおいて、
上記緻密性微粒子から剥離したカーボンナノファイバを酸洗浄し、生成したカーボンナノファイバが溶解した酸性水溶液に、カーボンナノファイバと親和性が高い官能基又は片方が親油性の官能基を有する添加剤と、常温で液体の有機化合物とを、混合・添加し、上記カーボンナノファイバを有機化合物溶液中に分散させ、該カーボンナノファイバ分散した有機化合物溶液を蒸発させて、カーボンナノファイバを得ることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項16】 請求項15において、
上記添加剤が多核芳香族官能基を有する化合物であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項17】 請求項16において、
上記多核芳香族官能基を有する化合物がアントラセン、ピレン、クリセンのいずれか1種またはこれらの混合物であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項18】 請求項15において、
上記常温で液体の有機化合物がノルマルヘキサン、トルエンであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項19】 炭素原料と緻密性微粒子とを供給し、上記緻密性微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させる反応手段と、

上記反応手段を加熱する加熱手段と、
上記カーボンナノファイバが成長した緻密性微粒子を反応手段から回収する回収ラインと、

該回収されたカーボンナノファイバが成長した緻密性微粒子からカーボンナノファイバを分離するカーボンナノファイバ分離手段と、を具備することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項20】 請求項19において、

上記反応手段が気流層反応手段、固定層反応手段、移動層反応手段、流動層反応手段のいずれか1つであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項21】 請求項19又は20において、

上記反応手段に触媒を供給する触媒供給手段を設けたことを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項22】 請求項21において、

上記触媒供給手段が炭素原料に溶解した触媒を液体状態で反応手段内に供給する液体状態供給手段であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項23】 請求項22において、

上記触媒供給手段が触媒を固体状又はガス状で反応手段内に供給するものであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項24】 請求項23において、

上記触媒供給手段が、表面に触媒を担持させた緻密性微粒子を反応手段内に供給するものであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項25】 請求項24において、

上記緻密性微粒子の表面に触媒を担持する触媒担持手段が、
担持槽本体内に緻密性微粒子を供給する緻密性微粒子供給手段と、
担持槽本体内に供給された緻密性微粒子に触媒を噴霧する噴霧手段とを具備することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項26】 請求項25において、

上記担持槽本体が流動層形式であり、流動ガスを供給するガス供給手段を有することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項27】 請求項25において、

上記担持槽本体がキルン形式であり、回転ドラムを有することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項28】 請求項19乃至27のいずれか1つにおいて、

上記緻密性微粒子の平均粒径が0.2～20mmであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項29】 請求項19乃至28のいずれか1つにおいて、
上記緻密性微粒子が多孔性のない高強度微粒子であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項30】 請求項19乃至29のいずれか1つにおいて、
上記緻密性微粒子の空隙率が10%以下であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項31】 請求項19乃至30のいずれか1つにおいて、
上記緻密性微粒子が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素のいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項32】 請求項19乃至31のいずれか1つにおいて、
上記触媒と炭素原料との接触反応温度が300°C～1300°Cの温度範囲、圧力が0.01 MPa以上であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項33】 請求項19において、
上記反応手段内に緻密性微粒子と衝突する衝突手段を設けてなることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【請求項34】 請求項33において、
上記衝突手段が反応層内の温度調節の伝熱管を兼用することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、流動層方式によるカーボンナノファイバの製造装置及び方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カーボンナノチューブは、黒鉛（グラファイト）シートが円筒状に閉じた構造を有するチューブ状の炭素多面体である。このカーボンナノチューブには、黒鉛

シートが円筒状に閉じた多層構造を有する多層ナノチューブと、黒鉛シートが円筒状に閉じた単層構造を有する単層ナノチューブとがある。

【0003】

一方の多層ナノチューブは、1991年に飯島により発見された。すなわち、アーク放電法の陰極に堆積した炭素の塊の中に、多層ナノチューブが存在することが発見された（非特許文献1）。その後、多層ナノチューブの研究が積極的になされ、近年は多層ナノチューブを多量に合成できるまでにもなった。

【0004】

これに対して、単層ナノチューブは概ね0.4～100ナノメータ（nm）程度の内径を有しており、その合成は、1993年に飯島とIBMのグループにより同時に報告された。単層ナノチューブの電子状態は理論的に予測されており、ラセンの巻き方により電子物性が金属的性質から半導体的性質まで変化すると考えられている。従って、このような単層ナノチューブは、未来の電子材料として有望視されている。

【0005】

単層ナノチューブのその他の用途としては、ナノエレクトロニクス材料、電界電子放出エミッタ、高指向性放射源、軟X線源、一次元伝導材、高熱伝導材、水素貯蔵材等が考えられている。また、表面の官能基化、金属被覆、異物質内包により、単層ナノチューブの用途はさらに広がると考えられている。

【0006】

従来、上述した単層ナノチューブは、鉄、コバルト、ニッケル、ランタン等の金属を陽極の炭素棒に混入し、アーク放電を行うことにより製造されている（特許文献1）。

しかし、この製造方法では、生成物中に、単層ナノチューブの他、多層ナノチューブ、黒鉛、アモルファスカーボンが混在し、収率が低いだけでなく、単層ナノチューブの糸径・糸長にもばらつきがあり、糸径・糸長の比較的揃った単層ナノチューブを高収率で製造することは困難であった。

【0007】

なお、カーボンナノチューブの製造方法としては、上述したアーク法の他、気

相熱分解法、レーザー昇華法、凝縮相の電解法などが提案されている（特許文献2乃至4）。

【0008】

【非特許文献1】

S, Iijima, Nature, 354, 56 (1991)

【特許文献1】

特開平06-280116号公報

【特許文献2】

特許3100962号公報

【特許文献3】

特公表2001-520615号公報

【特許文献4】

特開2001-139317号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの文献等に開示する製造方法はいずれも実験室又は小規模レベルの製造方法であり、特に炭素材料の収率が低い、という問題がある。

【0010】

また、上述した方法では、連続して製造することができないなど、安定した大量生産を行うことは困難であった。

【0011】

一方、近年ナノ単位の炭素材料（いわゆるカーボンナノファイバー）は多方面において、その有用性が囁きされ、工業的な大量製造できることが望まれている。

【0012】

また、流動層炉を用いた製造を行う場合には、アルミナ等の多孔質流動材に成長したカーボンナノファイバからカーボンナノファイバを単離する場合に、流動材の一部がカーボンナノファイバに同伴され、カーボンナノファイバのみを効率よく分離することが困難であり、収率の向上が望まれている。

【0013】

また、多孔質の内部に成長したカーボンナノファイバは精製する必要があり、その精製に手間と時間がかかり、カーボンナノファイバの製造コストの上昇を招いているという、問題がある。

【0014】

本発明は、上記の事情に鑑み、連続的に大量生産することができ且つ収率が向上したナノ単位の炭素材料であるカーボンナノファイバの製造装置及び方法を提供することを課題とする。

【0015】**【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決する第1の発明は、緻密性微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させ、上記緻密性微粒子及びカーボンナノファイバの成長した緻密性微粒子を回収し、物理的手段により、カーボンナノファイバを緻密性微粒子表面から分離し、カーボンナノファイバを回収することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0016】

第2の発明は、緻密性微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させ、上記緻密性微粒子及びカーボンナノファイバの成長した緻密性微粒子を回収し、化学的手段により、カーボンナノファイバを緻密性微粒子表面から分離し、カーボンナノファイバを回収することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0017】

第3の発明は、第1又は2の発明において、上記カーボンナノファイバの成長反応を気流層反応法、固定層反応法、移動層反応法、流動層反応法のいずれか1つにより行うことを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0018】

第4の発明は、第3の発明において、上記カーボンナノファイバの成長反応が流動層反応法の場合、緻密性微粒子を流動材とし、該緻密性微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させ、上記カーボンナノファイバの成長と同時に緻密性

微粒子同士の衝突により、カーボンナノファイバを分離させ、カーボンナノファイバを回収することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0019】

第5の発明は、第3の発明において、上記カーボンナノファイバの成長反応が流動層反応法の場合、緻密性微粒子を流動材とし、該緻密性微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させる際に、穏やかな流動状態とともに、反応終了後に、緻密性微粒子を激しく攪拌させ、上記緻密性微粒子同士の衝突により、カーボンナノファイバを分離させ、カーボンナノファイバを回収することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0020】

第6の発明は、第1乃至5のいずれか1つの発明において、上記緻密性微粒子が多孔性のない高強度微粒子であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0021】

第7の発明は、第6の発明において、上記緻密性微粒子の空隙率が10%以下であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0022】

第8の発明は、第6又は7の発明において、上記緻密性微粒子が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素のいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物、又は上記化合物のいずれか一種を主成分とすると共に、該主成分が50重量%以上含むことを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0023】

第9の発明は、第1乃至8のいずれか1つの発明において、上記カーボンナノファイバを分離した緻密性微粒子を反応に再利用することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0024】

第10の発明は、第1乃至9のいずれか1つの発明において、上記緻密性微粒子に触媒成分が付着してなることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法

にある。

【0025】

第11の発明は、第10の発明において、上記触媒成分がNa, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt、又はLa, Ce, Pr等のランタノイド元素のうちの一種又は2種以上の組み合わせの金属、並びにそれらの酸化物、塩化物、又は硝酸塩であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0026】

第12の発明は、第11の発明において、上記触媒にS成分を含有することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0027】

第13の発明は、第10乃至12のいずれか1つの発明において、上記触媒とは粒子の形状、大きさ、材質が異なるカーボンナノファイバ剥離用添加粒子を用い、カーボンナノファイバを分離することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0028】

第14の発明は、第1乃至5のいずれか1つの発明において、上記カーボンナノファイバの成長を複数に分割して行うことを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0029】

第15の発明は、第1乃至5のいずれか1つの発明において、上記緻密性微粒子から剥離したカーボンナノファイバを酸洗浄し、生成したカーボンナノファイバが溶解した酸性水溶液に、カーボンナノファイバと親和性が高い官能基又は片方が親油性の官能基を有する添加剤と、常温で液体の有機化合物とを、混合・添加し、上記カーボンナノファイバを有機化合物溶液中に分散させ、該カーボンナノファイバ分散した有機化合物溶液を蒸発させて、カーボンナノファイバを得ることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0030】

第16の発明は、第15の発明において、上記添加剤が多核芳香族官能基を有

する化合物であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0031】

第17の発明は、第16の発明において、上記多核芳香族官能基を有する化合物がアントラセン、ピレン、クリセンのいずれか1種またはこれらの混合物であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0032】

第18の発明は、第15の発明において、上記常温で液体の有機化合物がノルマルヘキサン、トルエンであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法にある。

【0033】

第19の発明は、炭素原料と緻密性微粒子とを供給し、上記緻密性微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させる反応手段と、上記反応手段を加熱する加熱手段と、上記カーボンナノファイバが成長した緻密性微粒子を反応手段から回収する回収ラインと、該回収されたカーボンナノファイバが成長した緻密性微粒子からカーボンナノファイバを分離するカーボンナノファイバ分離手段と、を具備することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0034】

第20の発明は、第19の発明において、上記反応手段が気流層反応手段、固定層反応手段、移動層反応手段、流動層反応手段のいずれか1つであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0035】

第21の発明は、第19又は20の発明において、上記反応手段に触媒を供給する触媒供給手段を設けたことを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0036】

第22の発明は、第21の発明において、上記触媒供給手段が炭素原料に溶解した触媒を液体状態で反応手段内に供給する液体状態供給手段であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0037】

第23の発明は、第22の発明において、上記触媒供給手段が触媒を固体状又はガス状態で反応手段内に供給するものであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0038】

第24の発明は、第23の発明において、上記触媒供給手段が、表面に触媒を担持させた緻密性微粒子を反応手段内に供給するものであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0039】

第25の発明は、第24の発明において、上記緻密性微粒子の表面に触媒を担持する触媒担持手段が、担持槽本体内に緻密性微粒子を供給する緻密性微粒子供給手段と、担持槽本体内に供給された緻密性微粒子に触媒を噴霧する噴霧手段とを具備することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0040】

第26の発明は、第25の発明において、上記担持槽本体が流動層形式であり、流動ガスを供給するガス供給手段を有することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0041】

第27の発明は、第25の発明において、上記担持槽本体がキルン形式であり、回転ドラムを有することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0042】

第28の発明は、第19乃至27のいずれか1つの発明において、上記緻密性微粒子の平均粒径が0.2～20mmであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0043】

第29の発明は、第19乃至28のいずれか1つの発明において、上記緻密性微粒子が多孔性のない高強度微粒子であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0044】

第30の発明は、第19乃至29のいずれか1つの発明において、上記緻密性微粒子の空隙率が10%以下であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0045】

第31の発明は、第19乃至30のいずれか1つの発明において、上記緻密性微粒子が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素のいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0046】

第32の発明は、第19乃至31のいずれか1つの発明において、上記触媒と炭素原料との接触反応温度が300°C～1300°Cの温度範囲、圧力が0.01 MPa以上であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0047】

第33の発明は、第19の発明において、上記反応手段内に緻密性微粒子と衝突する衝突手段を設けてなることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0048】

第34の発明は、第33の発明において、上記衝突手段が反応層内の温度調節の伝熱管を兼用することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置にある。

【0049】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の内容を発明の実施形態により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0050】

図1は本実施の形態にかかる緻密性微粒子のカーボンナノファイバが成長する状態を示す模式図である。図1(a)は、緻密性微粒子50の表面に触媒51を担持させている状態図である。図1(b)は、触媒作用によりカーボンナノファイバ52が成長する状態図である。図1(c)は、物理的又は化学的作用によりカーボンナノファイバを緻密性微粒子50から分離する状態図である。図1(d)

) は、酸溶解により触媒51を溶解させ、カーボンナノファイバを得る状態図である。

【0051】

本発明のカーボンナノファイバの製造方法は、緻密性微粒子50の表面にカーボンナノファイバ52を成長させ、上記緻密性微粒子50及びカーボンナノファイバ52の成長した緻密性微粒子50を回収し、物理的（又は機械的）手段により、カーボンナノファイバ52を緻密性微粒子50の表面から分離し、カーボンナノファイバ52を回収するものである。

【0052】

ここで、上記物理的手段とは例えば図2に示すようなボールミル54を用い、回転の際に生じる機械的な表面摩擦により、カーボンナノファイバが成長した緻密性微粒子55から当該カーボンナノファイバ52を分離するようにすればよい。なお、図1に示すように、緻密性微粒子50の表面にカーボンナノファイバ52が髭のように成長しているが、図2の説明においては、便宜的に黒丸（符号55）で示している（以下、同様）。

【0053】

上記カーボンナノファイバの成長を促進するには触媒を用いることが好ましく、例えばNa, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt、又はLa, Ce, Pr等のランタノイド元素のうちの一種又は2種以上の組み合わせの金属、並びにそれらの酸化物、塩化物、又は硝酸塩を用いることができる。

【0054】

上記遷移金属の合金としては、例えばCo-Mo系の触媒金属成分を挙げるこができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0055】

また、上記触媒にS成分として、例えばチオフェンをカーボンナノファイバー成長促進剤として添加するようにしてもよい。

ここで、S成分を添加するのは、触媒の被毒作用を有すると共に、触媒の活性に適度に寄与すると考えられるからである。

【0056】

また、上記カーボンナノファイバ52に付着している触媒51は酸洗浄等の触媒除去手法により除去するようすればよい。

また、ポールミル以外のその他の物理的手段としては、例えば超音波振動手段等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0057】

ここで、本発明において上記緻密性微粒子とは、多孔性のない高強度微粒子である。

より具体的には緻密性微粒子の空隙率が、10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは3~5%以下、より好ましくは1~3%以下とするのがよい。空隙率が少ないほど、カーボンナノファイバの分離の際における緻密性微粒子の剥離を防止することができ、不純物である微粒子が存在しないカーボンナノファイバを得ることができる。

【0058】

ここで、上記緻密性微粒子とは、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素のいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物、又は上記化合物のいずれか一種を主成分とすると共に該主成分が50重量%以上含むものとするのがよい。

【0059】

上記緻密性微粒子の粒度は特に限定されるものではないが、例えば0.02~20mmの範囲のものを用いることができる。

【0060】

上記緻密性微粒子の硬度は例えばモース硬度5以上、好ましくはモース硬度8以上（旧モース硬度）のものを用いることができる。これにより、カーボンナノファイバを分離する場合に緻密性微粒子の表面の剥離が防止され、カーボンナノファイバのみを単離することができる。

【0061】

このように、図19(a)に示すように、本発明の緻密性微粒子50によれば、表面のみからしかカーボンナノファイバ52が成長することができないので、カ-

ポンナノファイバの分離が容易となる。

【0062】

これに対し、図19（b）に示すように、多孔性微粒子80を用いた場合には、多孔性表面の凹凸により、カーボンナノファイバ52を分離する際に、多孔性微粒子の表面と共にカーボンナノファイバ52を剥離し、多孔性微粒子が不純物となる結果純度が低いものとなる。

【0063】

さらに、図19（c）に示すように、多孔性粒子80内部の多孔部81内にも触媒51が付着し、この触媒からカーボンナノファイバ52が成長する場合には、カーボンナノファイバのみを単離することができないので、当該部分全体（図中、一点鎖線で示す）を酸溶液により溶解する必要があり、この溶解作業に手間と時間がかかることになる。

特に、硬度が軟らかい微粒子の場合には、剥離の際に多量の微粒子が剥離し、不純物量が増大することになっていた。

【0064】

この結果、本発明による高強度で多孔性でない緻密性微粒子を用いることで、緻密性微粒子自体の磨耗性が少なく、触媒の量も少なくすることができる。

また、磨耗により分離が容易であり、生成物中の不純物が極めて少ないものとなり、純度の高いカーボンナノファイバを得ることができる。

このように、本発明によれば不純物が5%以下のカーボンナノファイバを得ることができるが、従来の多孔性微粒子を用いた場合では、40～70%の不純物が含有するカーボンナノファイバしか得ることができなかつた。

また、緻密で硬度が高いので剥離することができなく、再利用が効率的である。

【0065】

図3は化学的分離方法の説明図である。図3に示すように、化学的分離方法によるカーボンナノファイバの製造方法は、緻密性微粒子50の表面にカーボンナノファイバ52を成長させ、上記緻密性微粒子及びカーボンナノファイバの成長した緻密性微粒子55を回収し、酸溶液56を用いた化学的手段により、カーボンナノファイバ52を緻密性微粒子50の表面から分離し、カーボンナノファイ

バ52を回収するものである。

【0066】

また、図4に示すように、上記カーボンナノファイバ52を分離した緻密性微粒子50は反応に再利用することができる。なお、一部ロスし分については、緻密性微粒子50を更に補充するようすればよい。

【0067】

また、図5に示すように、緻密性微粒子50への触媒51の付着は、触媒担持槽60内に緻密性微粒子50を充填又は微粒子供給手段により供給するようにしておき、触媒含有液62を噴霧手段63から噴霧させ、緻密性微粒子50の表面に触媒51を担持するようすればよい。なお、触媒担持槽60内には流動ガス64を下部から供給し、緻密性微粒子50を流動状態とさせることにより、その表面に触媒を効率よく付着させるようにしている。

【0068】

また、図6に示すように、ロータリーキルン66内に触媒含有液62を噴霧する噴霧手段63を設け、緻密性微粒子50を回転させつつ触媒51を付着するよ

うにしてもよい。

【0069】

また、図7に示すように、緻密性微粒子50の表面に触媒51を介してカーボンナノファイバ52を成長させ、上記緻密性微粒子及びカーボンナノファイバの成長した緻密性微粒子55を回収し、酸溶液56を用いた化学的手段により、カーボンナノファイバ52を緻密性微粒子50の表面から分離し、カーボンナノファイバ52を回収し、酸溶液に溶解した触媒溶液58を再利用するようにしている。なお、一部ロスし分については、補充をするようすればよい。

【0070】

ここで、カーボンナノファイバの反応方法としては、特に限定されるものではないが、例えば図8に示すような、流動炉71の内部に流動材である緻密性微粒子50を入れて流動させ、原料ガス72を下部から入れて上方から抜き出し反応を行う流動層方式や、図9に示すように移動層炉73内に緻密性微粒子50を充填し、緻密性微粒子を徐々に投入すると共にその一部を抜き出すと共に、原料ガ

ス72を下部から入れて上方から抜き出し反応を行う移動層方式や、図10に示すように、固定層炉74内に原料ガス72を下部から入れて上方から抜き出し反応を行う固定層方式、又は図11に示すように、気相反応炉75の一端から原料ガス72と共に、緻密性微粒子50を投入し、反応を行い、他端で反応物を回収する気流層方式等を挙げることができる。

この際、触媒は緻密性微粒子に予め担持するようにしてもよいし、又は触媒を別途投入するようにしてもよく、触媒の投入方法は特に限定されるものではない。

【0071】

また、図12に示すように、内部に供給する緻密性微粒子50を予熱炉76で予熱し、その後加熱手段77を有する気相反応炉75内に供給することで、予熱された緻密性微粒子の熱容量により反応温度の均一性を図り、反応を適切に行うようにしてもよい。

【0072】

次に、図13にカーボンナノファイバを製造する装置の具体例を示す。

図1に示すように、カーボンナノファイバの製造装置は、内部に流動材である触媒51を担持した緻密性微粒子50を充填した流動層反応部12と、原料ガスである炭素原料13を上記流動層反応部12内に供給する原料供給手段14と、触媒51を担持した緻密性微粒子50を上記流動層反応部12内に供給する触媒担持微粒子供給手段16と、上記流動層反応部12内の流動材である緻密性微粒子が飛散及び流下する空間を有するフリーボード部17と、上記流動層反応部12に導入し、内部の流動材11を流動させる流動ガス18を供給する流動ガス供給手段19と、流動層反応部12を加熱する加熱手段20と、該フリーボード部17から飛散されたカーボンナノファイバ52及び緻密性微粒子50を回収する回収ライン23と、回収ライン23で回収された緻密性微粒子50とカーボンナノファイバ52とを分離する分離手段24と、カーボンナノファイバ52に付着している触媒を除去する精製手段27とを具備するものである。

【0073】

上記流動層反応部12の流動床反応形式には気泡型流動層型と噴流型流動層型

とがあるが、本発明ではいずれのものを用いてもよい。

本実施の形態では、流動層反応部12とフリーボード部17とから流動層反応器25を構成している。

また、フリーボード部17は、流動層反応部12よりもその流路断面積の大きいものが好ましい。

【0074】

上記炭素材料供給手段14より供給される炭素原料13は、炭素を含有する化合物であれば、いずれのものでもよく、例えばCO、CO₂の他、メタン、エタン、プロパン及びヘキサンなどのアルカン類、エチレン、プロピレン及びアセチレン等の不飽和有機化合物、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン等の高分子材料、又は石油や石炭（石炭転換ガスを含む）等を挙げができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

また、C、Hの他にS成分やCl成分を含有する有機化合物を用いるようにしてもよい。

【0075】

この炭素原料13は、流動層反応部12内にガス状態で供給し、流動材である緻密性微粒子50による攪拌により均一な反応が行われ、カーボンナノファイバを成長させている。この際、所定の流動条件となるように、別途流動ガスとして流動ガス供給手段19により不活性ガスを流動層反応部17内に導入している。

【0076】

上記触媒の供給は、予め触媒を緻密性微粒子の表面に担持させておく以外に、炭素原料13に触媒51を溶解して液体状態で反応手段内に供給するようにしてもよい。この場合には、触媒担持微粒子供給手段16は単に緻密性微粒子50の供給手段とし、原料供給手段14を触媒が液体状態で供給する手段とすればよい。

【0077】

また、触媒を固体状又はガス状態で反応手段内に供給するようにしてもよい。この場合には、触媒供給手段を別途設けるようにすればよい。

【0078】

そして、300℃から1300℃の温度範囲、より好ましくは400℃から1200℃の温度範囲とし、ベンゼン等の炭素原料を水素分圧0%乃至90%の混合ガス中で一定時間触媒に接触することによってカーボンファイバを合成している。

【0079】

上記分離手段24としてサイクロン以外には、例えばバグフィルタ、セラミックフィルタ、篩等の公知の分離手段を用いることができる。

【0080】

また、分離手段24で分離されたカーボンナノファイバ22は、付着した触媒を分離する精製手段27により、カーボンナノファイバ純品として回収するよう正在している。

【0081】

そして、緻密性微粒子を流動材とし、該緻密性微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させ、上記カーボンナノファイバの成長と同時に緻密性微粒子同士の衝突により、カーボンナノファイバを分離させ、カーボンナノファイバを回収するようにしてもよい。

【0082】

また、図14に示すように、上記流動層反応部12内を加圧する加圧手段21を設けることにより、内部を加圧条件とするようにしてもよい。

【0083】

上記加圧手段21としては、例えば液化窒素を挙げることができ、調圧弁28及び気化器29により、流動材供給手段26、原料供給手段14、流動ガス供給手段19及び触媒担持粒子供給手段16を加圧している。

加圧条件としては、0.01MPa以上、好ましくは0.5MPa、より好ましくは2MPaとするのが好ましい。また、上限としては、3MPaとするのがよい。

これは、0.01MPa以上とすることで、高速反応速度となる結果、反応効率が向上することができる。また、加圧条件により、カーボンナノファイバの析出条件を制御することができる。

なお、3 MPaを超える場合には、装置及び周辺機器の耐圧基準が高くなり、製造単価が高くなるので、好ましくない。

【0084】

このように、流動層反応部12内を加圧条件とすることで、反応効率を向上させることができる。

【0085】

また、図15に示すように、流動層反応部12に供給する流動ガス18の流速を時間によって変化させて第1の反応条件では緩やかな流動層とし、第2の反応条件では激しい流動層として反応条件を異なるようにしてもよい。

これにより一定時間は、緩やかな流動層で滞留させて反応を進行させた後、激しい流動層に移動させて、急速な流速の流動ガス18により激しく微粒子が攪拌させ、粒子同士が磨耗することにより、緻密性微粒子の表面に生成したカーボンナノファイバ52を分離させて、生成物32として外部へ排出ガス33と共に、排出させ、カーボンナノファイバを回収するようにしてもよい。

【0086】

また、図16に示すように、流動層反応部12内を仕切り部材31により二分割し、流動ガス18の流速を変化させて一方を緩やかな流動層12Aと、他方を激しい流動層12Bとして反応条件を異なるようにしてもよい。これにより一定時間緩やかな流動層12Aで滞留させて反応を進行させた後、激しい流動層12Bに移動させて、急速な流速の流動ガス18により激しく微粒子が攪拌され、粒子同士が磨耗することにより、緻密性微粒子の表面に生成したカーボンナノファイバ52を分離させて、生成物32として外部へ排出ガス33と共に、排出させ、カーボンナノファイバ52を回収するようにしてもよい。

【0087】

また、図17に示すように、流動層反応部12内を複数に分割する仕切り板41A～41Hを設け、各流動層内の緻密性微粒子の滞留時間分布を小さくするようにしてもよい。

【0088】

また、図18に示すように、複数の流動層反応器25A～25Dを設け、各流

動層反応部12から反応した粒子を徐々に抜き出し、粒子滞留時間分布を小さくするようにしてもよい。なお、流動層反応器25Dからは炉底部から抜き出すようしている。

そして、各流動層反応器からの生成物32と排ガス33とを個別に回収し、カーボンナノファイバを精製するようにしている。

【0089】

また、図20に示すように、上記触媒とは粒子の形状、大きさ、材質が異なるカーボンナノファイバ剥離用添加粒子91を流動層反応部12内に投入し、これによりカーボンナノファイバを分離するようにしてもよい。

【0090】

上記剥離用添加粒子91は、触媒とは形状が同じだが直径が異なるもの、形状が異なるもの、材質が異なるもの、粒径が異なるものを適宜組み合わせるようすればよい。

【0091】

例えば、触媒粒子の形状を球体とすると、添加粒子は立方体とするとよい。このようにすれば、粒子と粒子とが接触する際に、局所的な衝突で一部分に大きな衝撃が発生し、触媒粒子のカーボンナノファイバの剥離が促進されることになる。

【0092】

また、例えば緻密性微粒子を高強度セラミックスとし、添加粒子91をステンレス製の円柱とするようにしてもよい。流動層反応部12内では、ステンレス円柱の添加粒子91がカーボンナノファイバに衝撃を与えて、剥離を促進し、一方、ステンレス円柱の添加粒子91は高強度セラミックスよりも軟らかいので、高強度セラミックスを磨耗させることがない。高強度セラミックスの寿命の向上と、流動層から飛散された粒子の中には、ステンレス製の薄片が多く含まれ、高強度セラミックスの薄片が少なくなり、飛散された粒子の中から酸処理等により容易にカーボンナノファイバ濃度を向上させることができる。

【0093】

また、剥離用添加粒子として磁性材料（例えば、コバルト系合金材料）とする

ことで、磁力による分離によってカーボンナノファイバの純度を向上させることもできる。

【0094】

また、添加粒子として、緻密性微粒子とは粒径の小さなものを使用して流動層を形成し、触媒が付着した緻密性微粒子を流動層上部から供給し、大きな触媒粒子がゆっくりと沈降していく間に、カーボンナノファイバを成長させ、カーボンナノファイバを剥離させるようにすることもできる。相互の粒径の相違によって沈降時間を制御することができ、反応時間を調整することができる。

【0095】

さらに、流動層反応部12の下端付近において、旋回流を形成させておき、カーボンナノファイバが成長した触媒粒子が沈降した際に、該旋回流の衝撃により、粒子同士の衝突を促進させ、カーボンナノファイバの剥離を促進させるようにしてもよい。旋回流の形成には接線方向から流動ガスを供給するようにすればよく、例えば旋回目皿を流動層反応部12の下部側に形成するようにすればよい。

【0096】

剥離用添加粒子を反応層内部に投入することにより、流動層反応において、磨耗促進を図ることができると共に、分離する際にステンレス製等の酸に溶解する添加粒子を用いることで、分離効率が高まりカーボンナノファイバの純度の向上を図ることができる。また、粒径を適宜変更することにより、流動層内部において触媒を担持した緻密性微粒子の滞留時間の制御が可能となり、任意に反応時間を制御することが可能となる。

【0097】

また、添加粒子を磁性材料とすることにより、回収後において磁力による分離が可能となる。

【0098】

また、図21に示すように、流動層反応部12内に衝突部材であるじゃま板92を流動方向と直交する方向に設置することにより、流動時において衝突回数が増大し、カーボンナノファイバの剥離効率が向上する。

このじゃま板92は内部を加熱する伝熱管と兼用するようにしてもよい。

【0099】

また、図22に示すように、上記反応によってカーボンナノファイバの成長した緻密性微粒子55を回収し、それを酸溶液56によって酸洗浄し、その後、生成したカーボンナノファイバが溶解した酸溶液56に、カーボンナノファイバと親和性が高い官能基又は片方が親油性の官能基を有する添加剤93と常温で液体の有機化合物94とを混合してなる有機化合物溶液96を添加し、上記添加剤93により取り囲まれたカーボンナノファイバ分散物95を有機化合物溶液96中に分散させ、その後、酸溶液56及びカーボンナノファイバが剥離された緻密性微粒子50を除去し、該カーボンナノファイバ分散物95を含む有機化合物溶液を加熱させて、添加物が集合してなるミセル粒子97として添加剤93とカーボンナノファイバ52とを分離し、その後、添加剤93及び有機溶媒94を回収することにより、カーボンナノファイバ52の純品を得るようにしてよい。

【0100】

上記カーボンナノファイバと親和性がよい官能基としては、多核芳香族官能基を有する化合物であることが好ましい。

【0101】

上記多核芳香族官能基を有する化合物としては、例えばアントラセン、ピレン、クリセンのいずれか1種またはこれらの混合物を挙げることができる。

【0102】

また、上記常温で液体の有機化合物としては、例えばノルマルヘキサン、トルエンを挙げることができる。

【0103】

上記有機化合物とカーボンナノファイバとの親和性が温度条件により変化する添加剤を使用し、温度を上昇させることにより、添加剤とカーボンナノファイバとの親和力を失わせ、ミセル状となった添加剤96を有機溶媒94へ溶解させることにより、カーボンナノファイバを単離することができる。その後有機溶媒と添加物とを蒸発回収する。この結果、カーボンナノファイバを単離することができると共に、添加物も回収することができ、該添加物は再利用に供することができる。

【0104】**【発明の効果】**

以上述べたように、本発明によれば、緻密性微粒子を用いてカーボンナノファイバを製造することにより、純度の高いカーボンナノファイバを効率よく且つ収率良く製造することができる。これにより、工業的な大量生産が可能となり、安価なカーボンナノファイバを製造することができる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの成長の模式図である。

【図2】

本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの物理的分離工程の概要図である。

。

【図3】

本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの化学的分離工程の概要図である。

。

【図4】

本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの製造工程の概要図である。

【図5】

本実施の形態にかかる緻密性微粒子に触媒を付着する製造工程の概要図である。

。

【図6】

本実施の形態にかかる緻密性微粒子に触媒を付着する他の製造工程の概要図である。

【図7】

本実施の形態にかかる緻密性微粒子に担持した触媒を再利用する工程の概要図である。

【図8】

本実施の形態にかかる流動層反応方式の概略図である。

【図9】

本実施の形態にかかる移動層反応方式の概略図である。

【図10】

本実施の形態にかかる固定層反応方式の概略図である。

【図11】

本実施の形態にかかる気流層反応方式の概略図である。

【図12】

本実施の形態にかかる他の気流層反応方式の概略図である。

【図13】

本実施の形態にかかる流動層反応装置の概略図である。

【図14】

本実施の形態にかかる他の流動層反応装置の概略図である。

【図15】

本実施の形態にかかる流動条件の異なる流動層反応方式の概略図である。

【図16】

本実施の形態にかかる流動条件の異なる他の流動層反応方式の概略図である。

【図17】

本実施の形態にかかる流動条件の異なる他の流動層反応方式の概略図である。

【図18】

本実施の形態にかかる流動条件の異なる他の流動層反応方式の概略図である。

【図19】

カーボンナノファイバの剥離の状態を示す模式図である。

【図20】

本実施の形態にかかる他の流動層反応装置の概略図である。

【図21】

本実施の形態にかかる他の流動層反応装置の概略図である。

【図22】

本実施の形態にかかる他の流動層反応装置の概略図である。

【符号の説明】

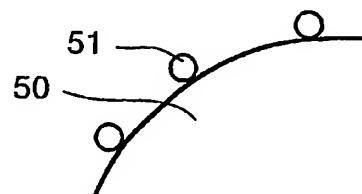
11 流動材

- 1 2 流動層反応部
- 1 3 炭素原料
- 1 4 原料供給手段
- 1 5 触媒金属
- 1 6 触媒担持微粒子供給手段
- 1 7 フリーボード部
- 1 8 流動ガス
- 1 9 流動ガス供給手段
- 2 0 加熱手段
- 2 3 回収ライン
- 2 4 分離手段
- 5 0 繊密性微粒子
- 5 1 触媒
- 5 2 カーボンナノファイバ
- 5 4 ボールミル
- 5 5 カーボンナノファイバが成長した繊密性微粒子
- 5 6 酸溶液

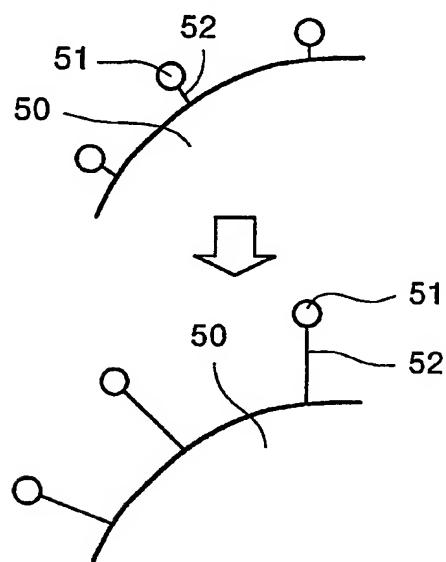
【書類名】 図面

【図1】

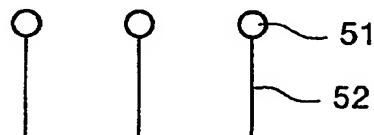
(a) 繊密性微粒子に触媒を担持



(b) 触媒作用でカーボンナノファイバが成長



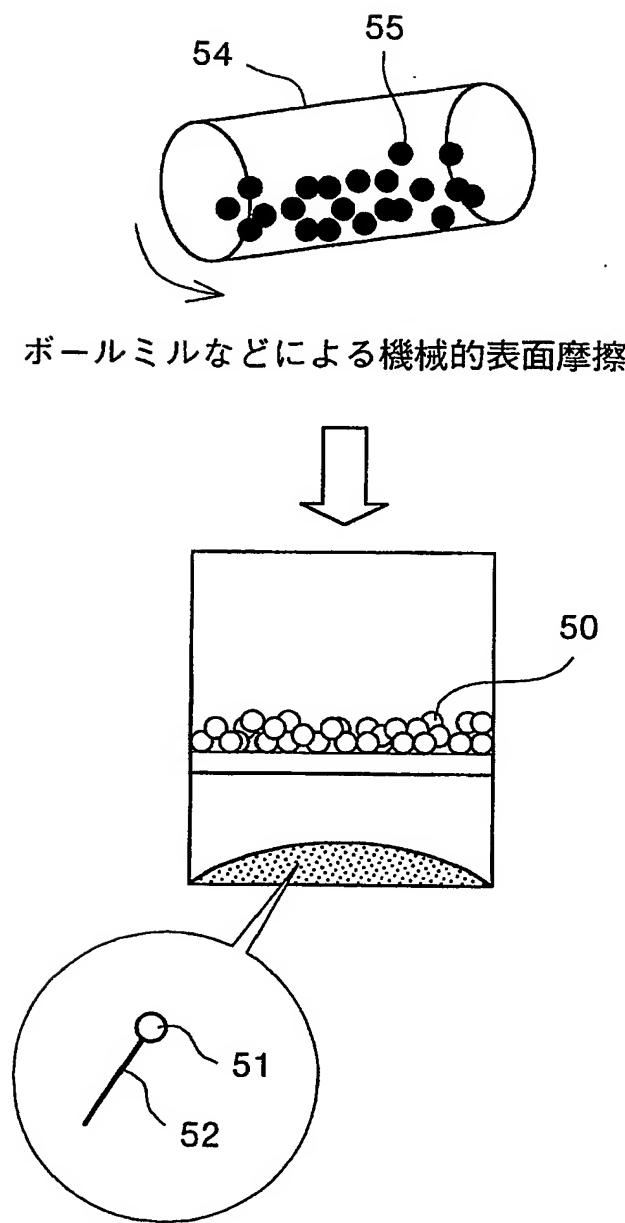
(c) 物理的又は化学的作用により
カーボンナノファイバを繊密性微粒子から分離



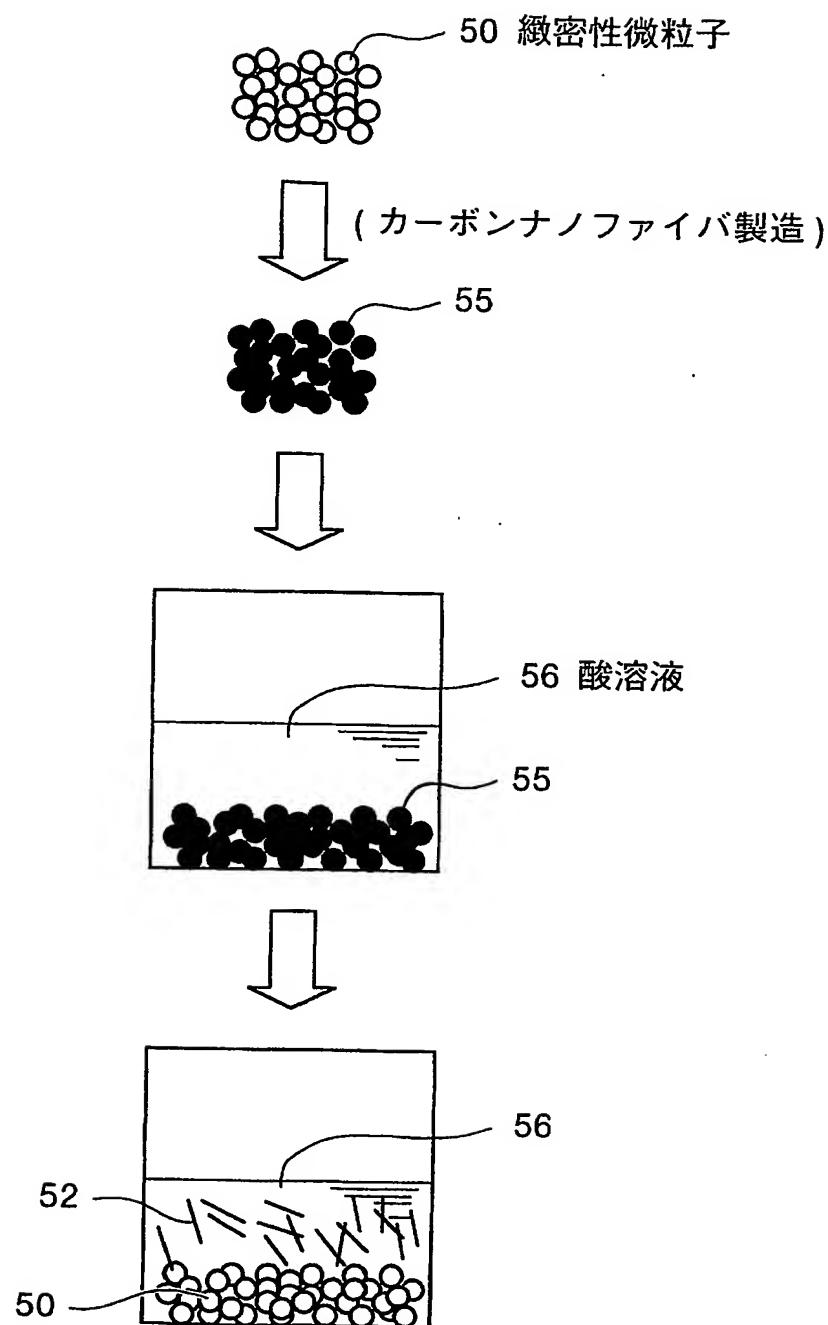
(d) 酸溶解により触媒を溶解



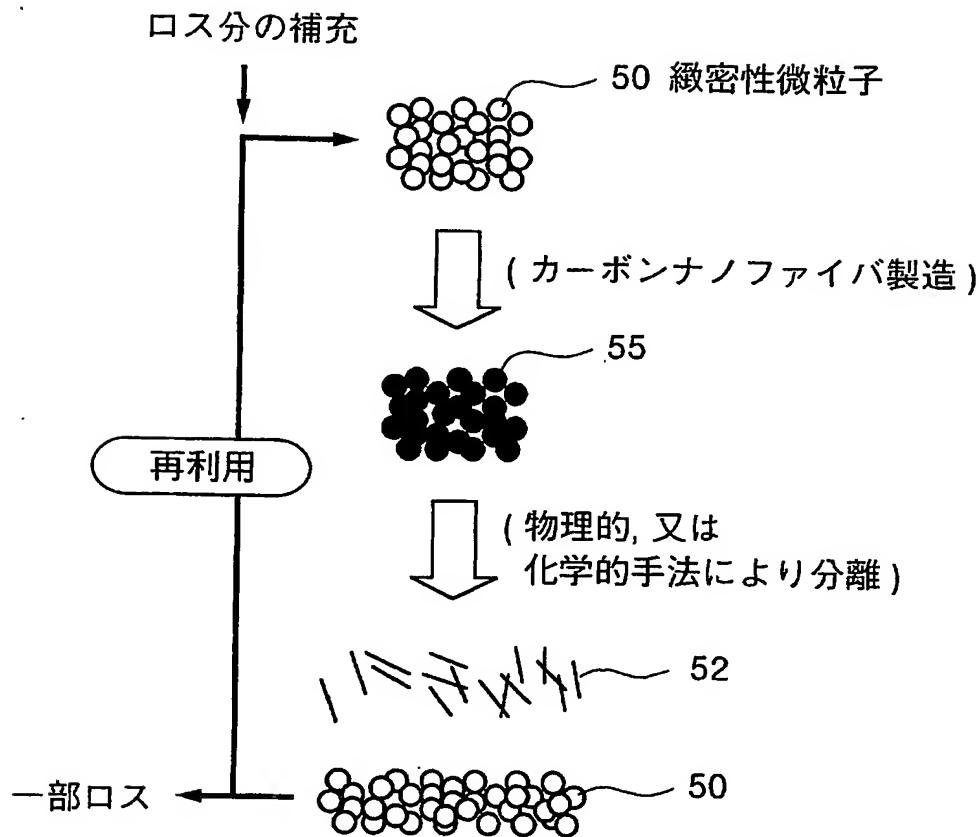
【図2】



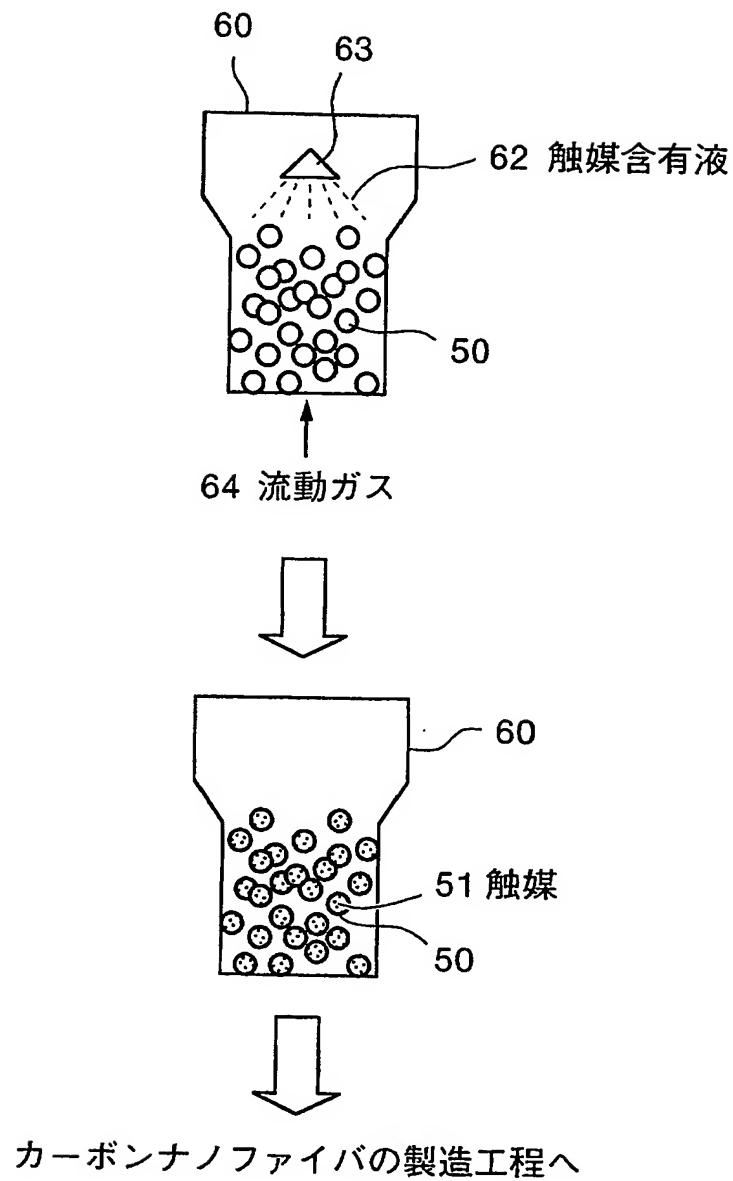
【図3】



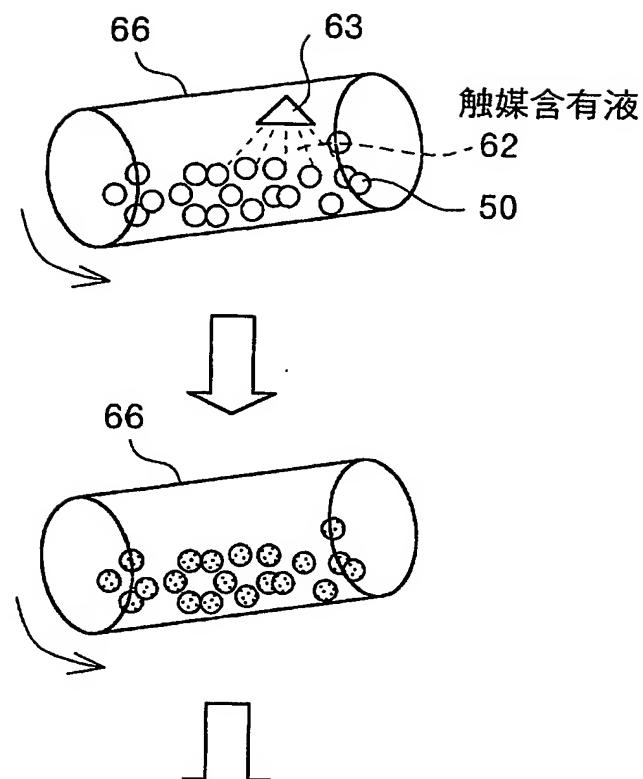
【図4】



【図5】

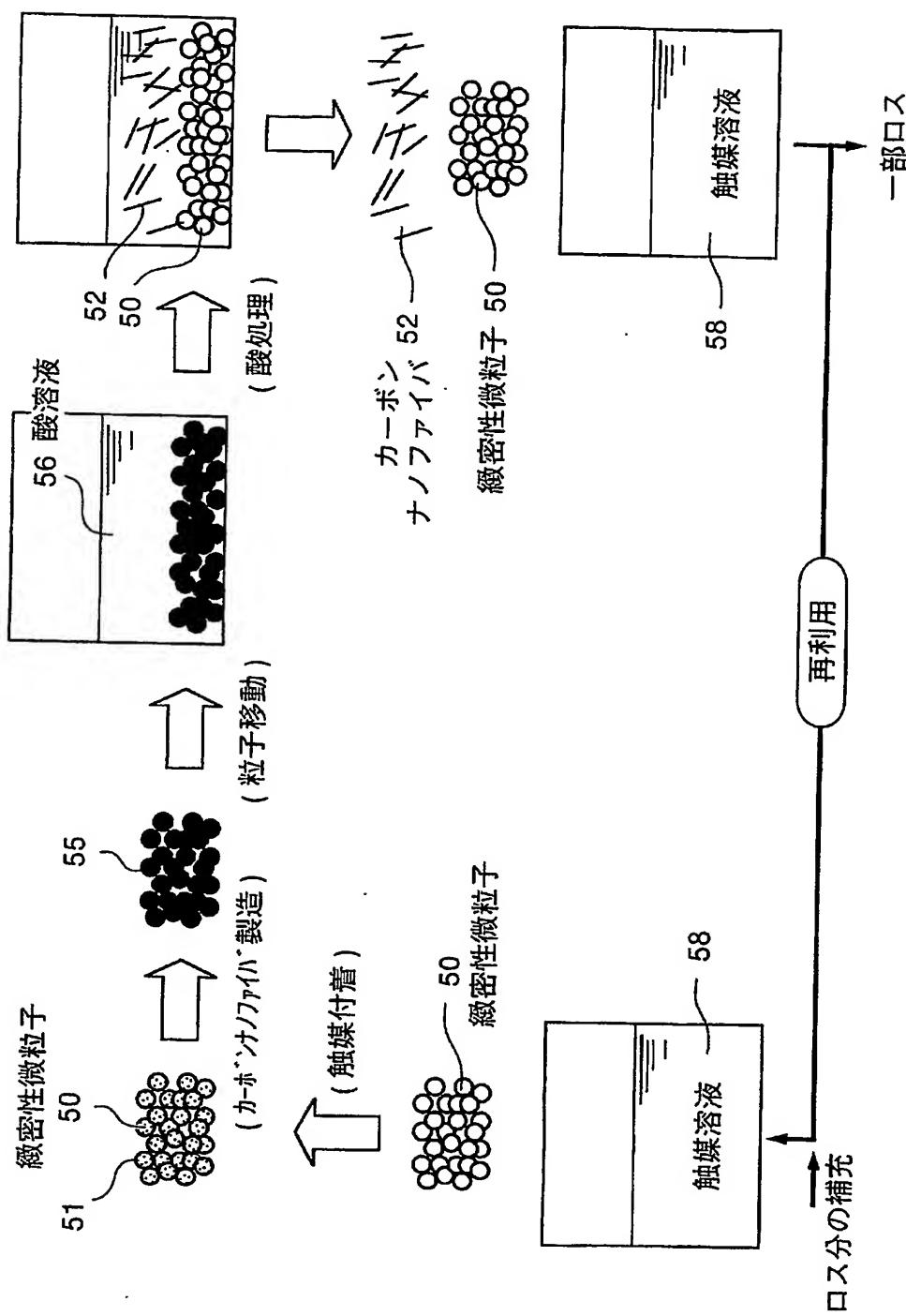


【図6】

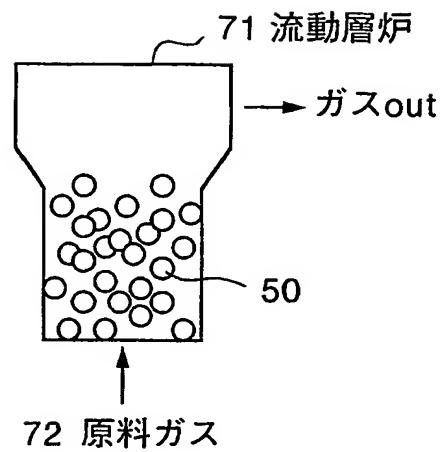


カーボンナノファイバの製造工程へ

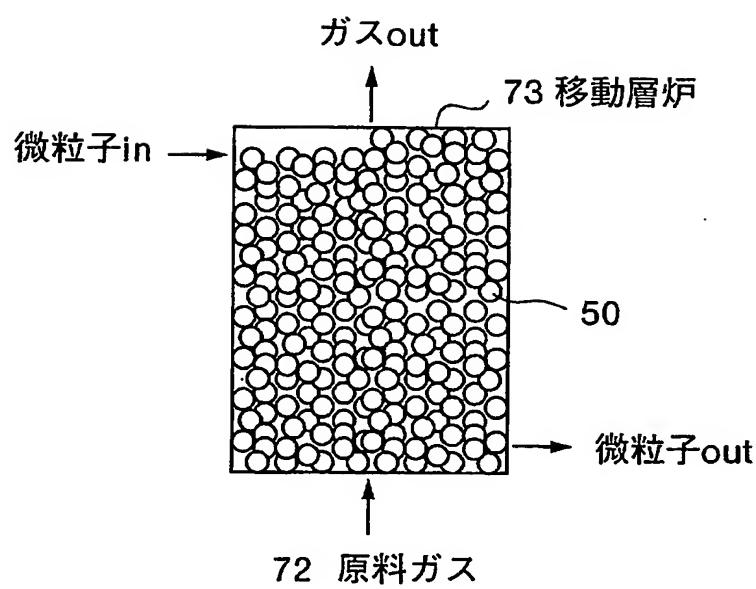
【図7】



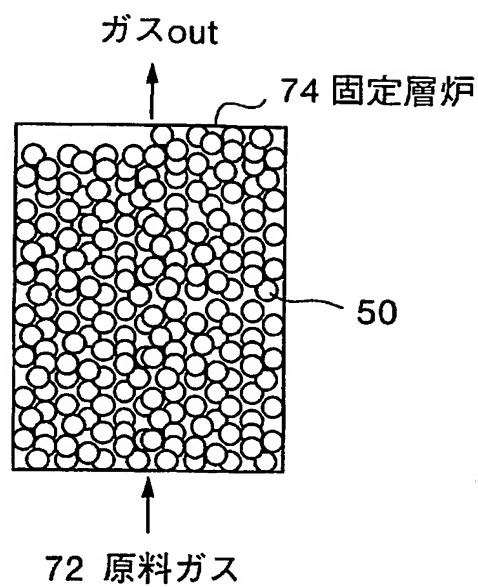
【図8】



【図9】

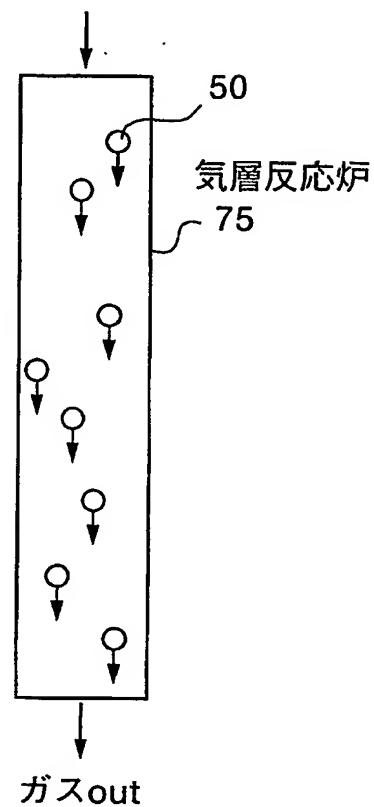


【図10】

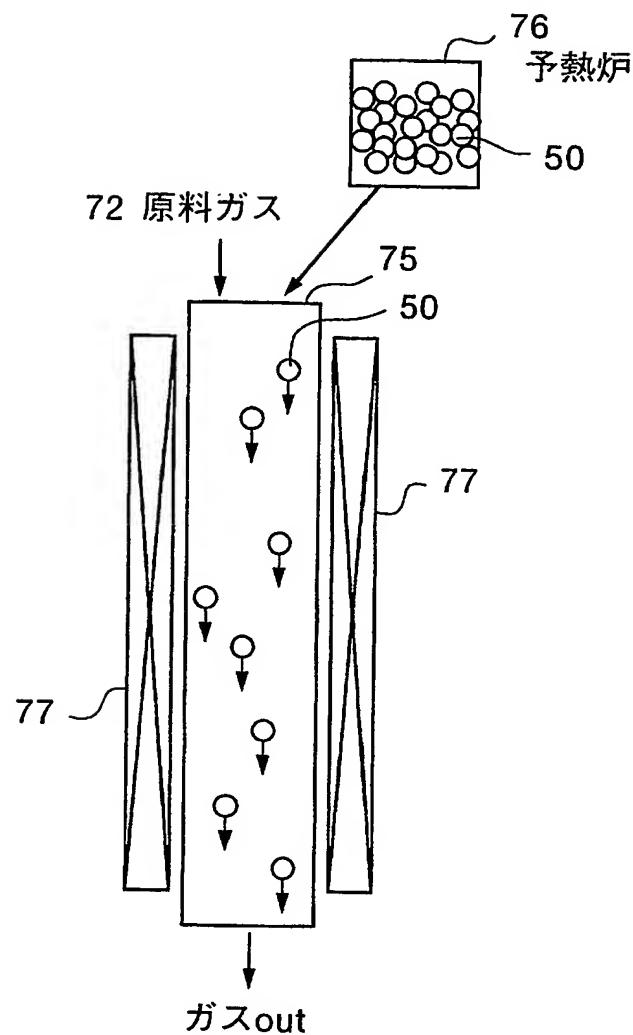


【図11】

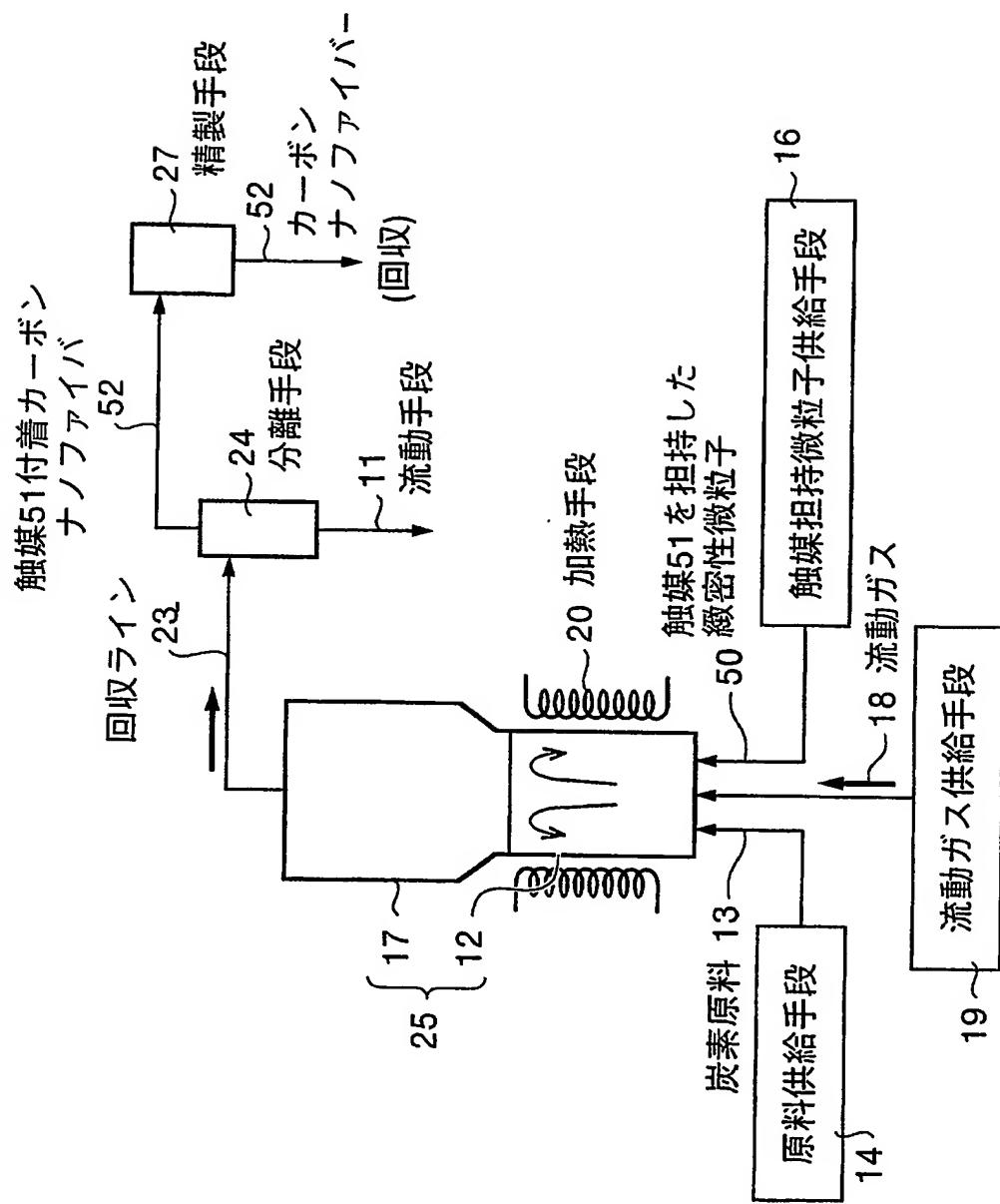
72 原料ガス



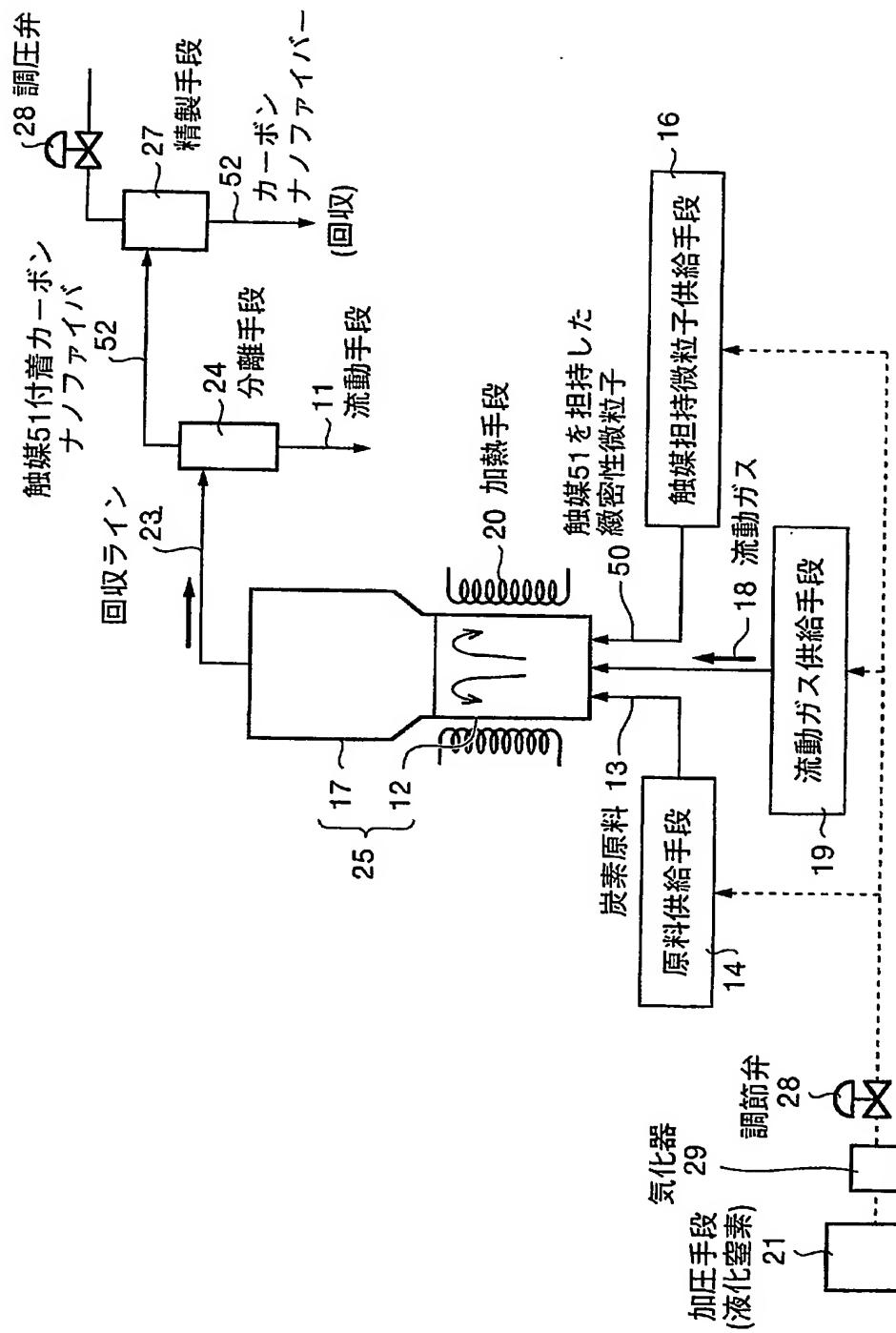
【図12】



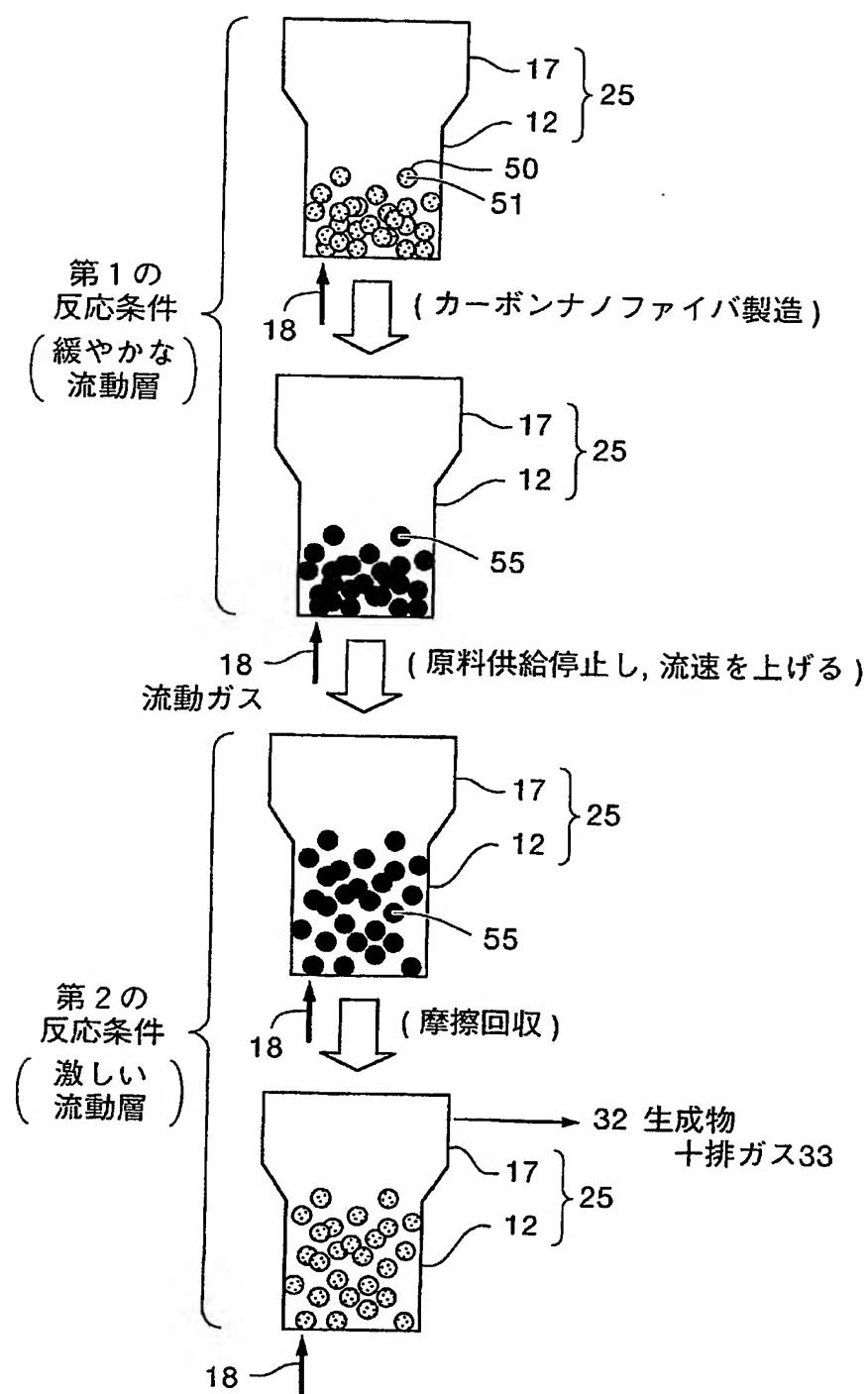
【図13】



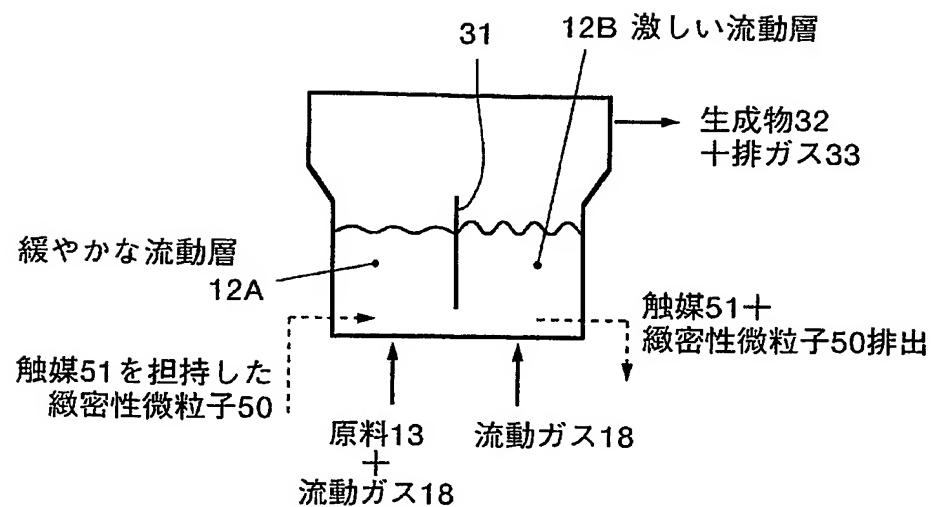
【図14】



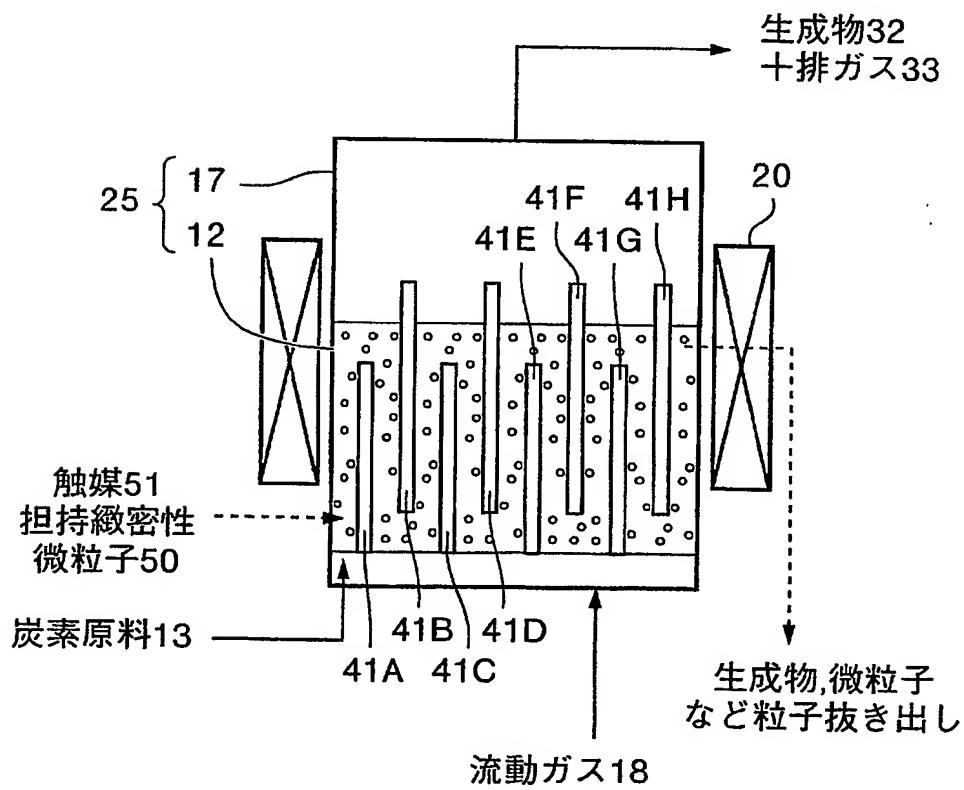
【図15】



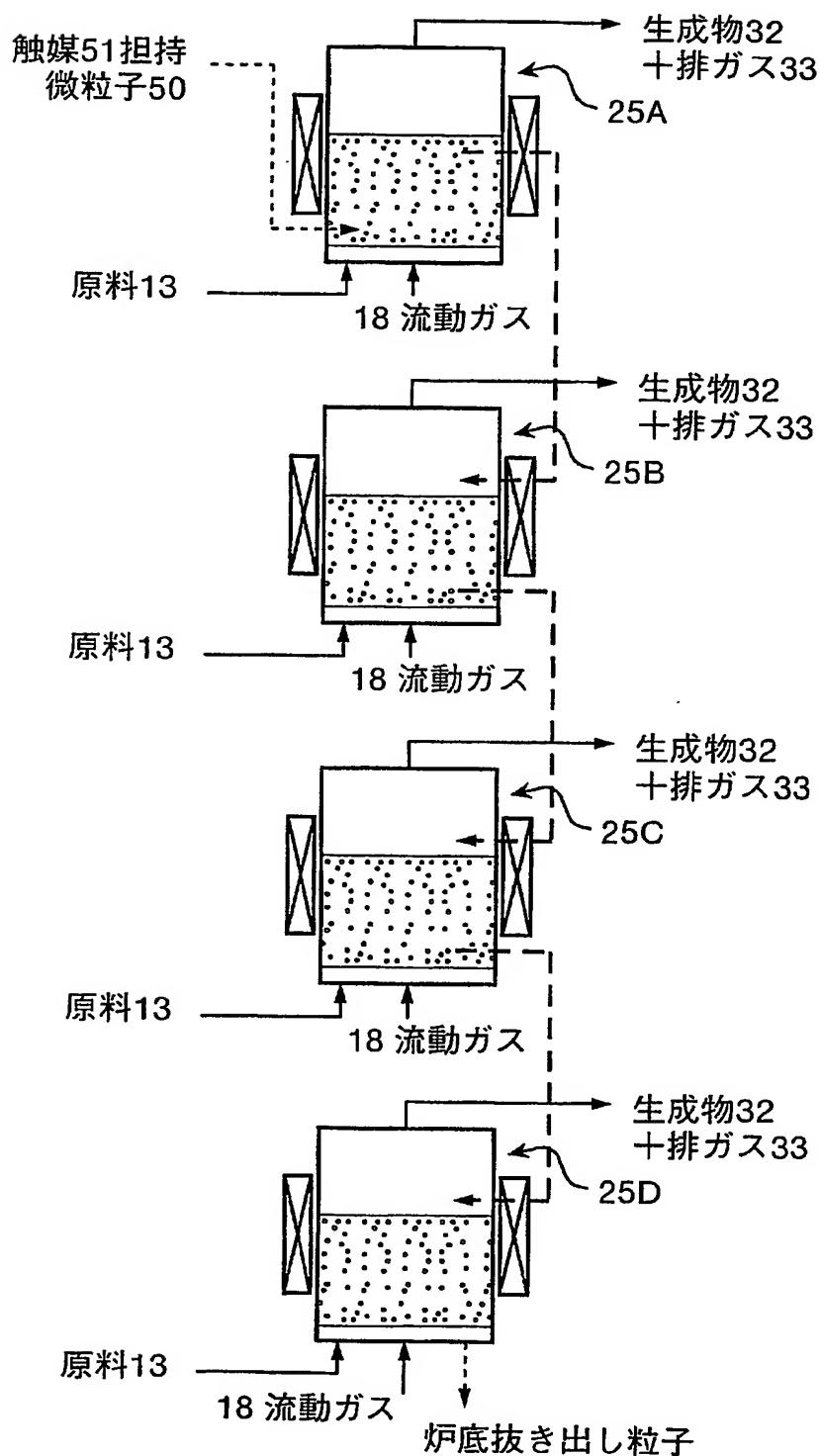
【図16】



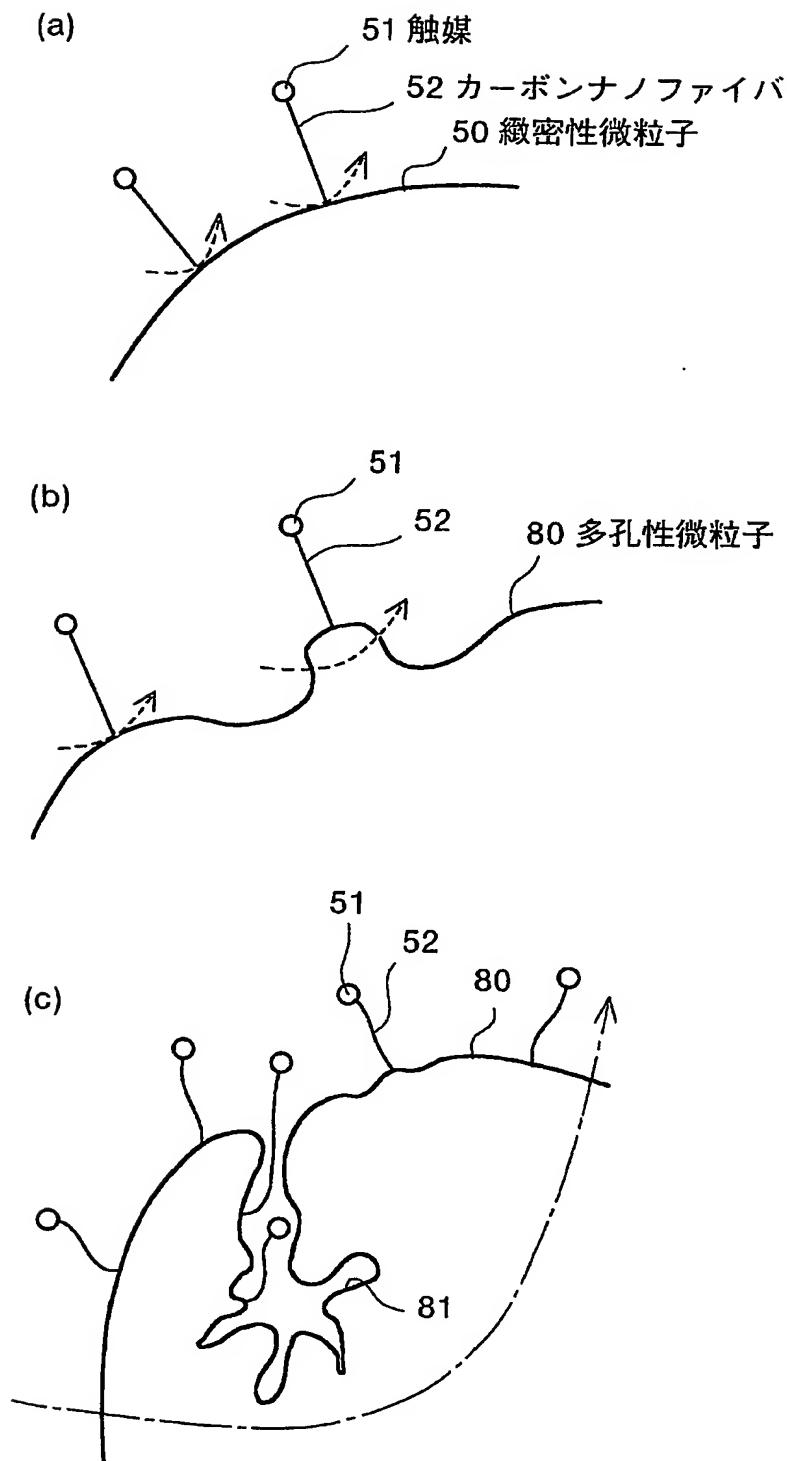
【図17】



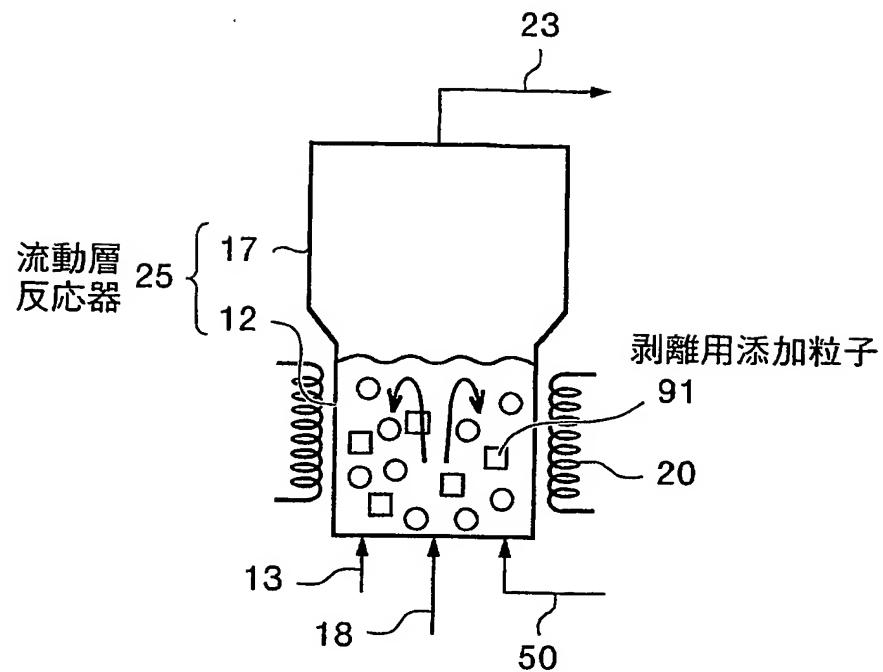
【図18】



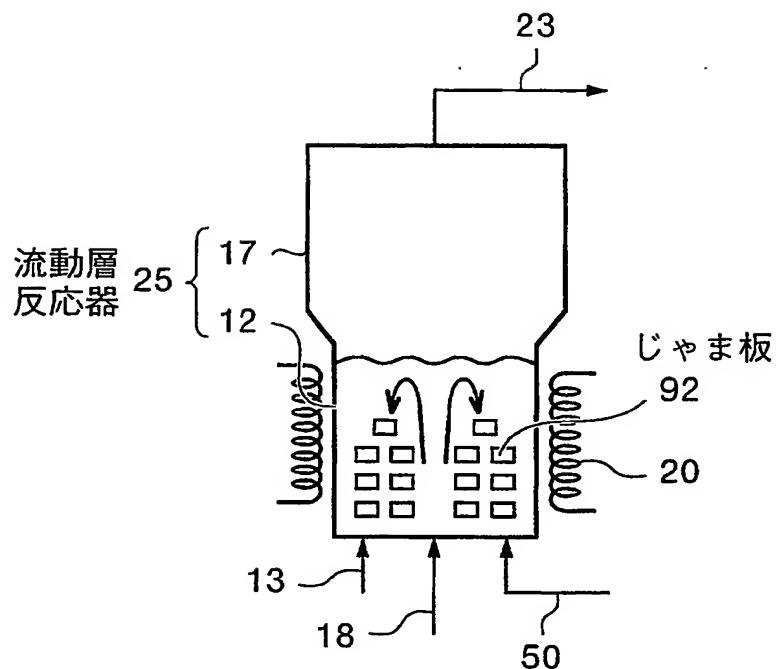
【図19】



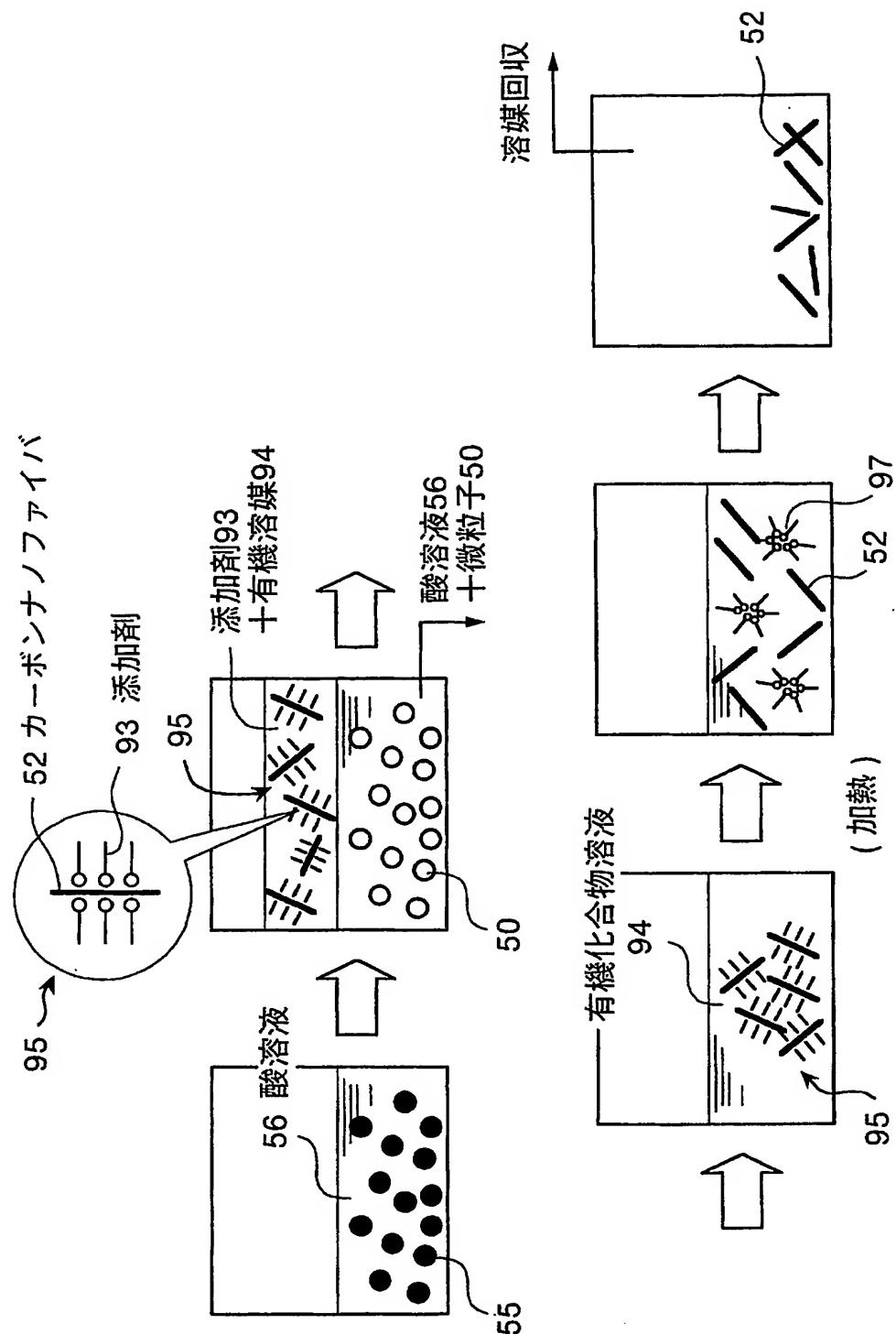
【図20】



【図21】



【図22】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 連続的に大量生産することができ且つ収率が向上したナノ単位の炭素材料であるカーボンナノファイバの製造装置及び方法を提供する。

【解決手段】 繊密性微粒子50の表面にカーボンナノファイバ52を成長させ、上記繊密性微粒子50及びカーボンナノファイバ52の成長した繊密性微粒子50を回収し、物理的手段により、カーボンナノファイバ52を繊密性微粒子50の表面から分離し、カーボンナノファイバ52を回収する。これにより、純度の高いカーボンナノファイバを効率よく且つ収率良く製造することができ、工業的な大量生産が可能となり、安価なカーボンナノファイバを製造することができる。

【図面】 図1

特願 2003-030096

出願人履歴情報

識別番号

[000006208]

1. 変更年月日 1990年 8月10日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
氏 名 三菱重工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南二丁目16番5号
氏 名 三菱重工業株式会社